



# Studies on Synthesis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Based on Difluorocarbo cation Generation

著者	尾 豪
発行年	2020
その他のタイトル	ジフルオロカルボカチオンの発生を基盤とする多環式芳香族炭化水素の合成研究
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2019
報告番号	12102甲第9367号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00160917">http://hdl.handle.net/2241/00160917</a>

氏 名	高尾 豪			
学 位 の 種 類	博 士 ( 理 学 )			
学 位 記 番 号	博 甲 第 9367 号			
学 位 授 与 年 月 日	令 和 2 年 3 月 25 日			
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当			
審 査 研 究 科	数理解物質科学研究科			
学 位 論 文 題 目	Studies on Synthesis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Based on Difluorocarbocation Generation (ジフルオロカルボカチオンの発生を基盤とする多環式芳香族炭化水素の合成研究)			
主 査	筑波大学教授	理学博士	市川 淳士	
副 査	筑波大学教授	工学博士	鍋島 達弥	
副 査	筑波大学教授(連携大学院)	博士(工学)	韓 立彪	
副 査	東京農業大学教授	理学博士	尾中 篤	

## 論 文 の 要 旨

本博士論文は、ジフルオロカルボカチオンを鍵中間体とする多環式芳香族炭化水素(PAH)の合成法について述べたものである。高尾氏は、1,1-ジフルオロアルケンや 2-トリフルオロメチル-1-アルケンに酸を作用させるとジフルオロカルボカチオンが生成すること、また、このカチオン中間体が Friedel–Crafts 型の環形成に高い反応性を有することに着目し、本博士論文において様々な PAH 合成反応を実現した。

本博士論文の背景等について述べた第1章に続いて、第2章では 1,1-ジフルオロアルケンのドミノ環化を利用するヘリセン合成法について説明している。高尾氏はまず、二つのアリール基を有する種々の 1,1-ジフルオロアルケン、メチルアレーンから調製した。これに対し化学量論量のマジック酸  $\text{FSO}_3\text{H} \cdot \text{SbF}_5$  を作用させ、ドミノ形式の Friedel–Crafts 型環化と脱水素で[4]ヘリセンの誘導体を得た。一部の基質では骨格転位が進行し、[4]フェナセンの誘導体も合成した。

第3章では、2-トリフルオロメチル-1-アルケンの環化による置換アセン合成法について述べている。高尾氏はまず、(i)種々の 2-トリフルオロメチル-1-アルケンに対して化学量論量のジメチルアルミニウムクロリドを作用させた。フッ素置換基の  $\gamma$  位での  $\text{S}_{\text{N}}1'$  型の分子内アリール化(第一の環形成)に続いて、生じた 1,1-ジフルオロアルケンの Friedel–Crafts 型の閉環(第二の環形成)がドミノ形式で進行し、脱水素の後にフッ素置換した[4]アセンを得た。この他、2-トリフルオロメチル-1-アルケンに対してトリメチルアルミニウム存在下ジメチルアルミニウムクロリドを作用させることで、第一の環形成のみを選択的に行えることも見出し、(ii)酸  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  による閉環(第二の環形成)を利用して、種々の炭素置換基を有する[4]アセンを合成した。さらに、(iii)酸化剤によるジフルオロカルボカチオン生成法も新たに開発し、その閉環(第二の環形成)

成)によって2種の炭素置換基を有する[4]アセン合成法として確立した。この応用として、これまでに例がない(ジフルオロメチル)ベンゼンの酸化によるジフルオロカルボカチオン生成法も見出している。

第4章では、(ジフルオロメチル)アレーンの新しい合成法として、1,1-ジフルオロアレンのパラジウム触媒による環化反応について述べている。高尾氏は、分子内にブロモアリール基を有する 1,1-ジフルオロアレンに対し、パラジウム(0)触媒を作用させた。1,1-ジフルオロアレンの内部炭素上での結合形成を伴って挿入が進行し、種々の(ジフルオロメチル)ナフタレンを合成した。

## 審 査 の 要 旨

### 〔批評〕

多環式芳香族炭化水素(PAH)は、有機半導体として重要な化合物群である。現在、実用化されているのはベンゼン環が直線状に配列したアセン類であるが、この他にもらせん状のベンゼン環配列をもつヘリセン類や、ジグザグのベンゼン環配列をもつフェナセン類が注目され、これらの合成法の拡充は、合成化学上の重要な課題と言える。構造上、PAHの最大の特徴はその多環式骨格にあり、拡張された $\pi$ 共役系へのアプローチが本博士論文を審査する上でもっとも注目すべき点となる。

高尾氏の手法の特徴は、まず第一に鍵となる反応活性種の選択にある。すなわち、様々なフルオロアルケン類に酸を作用させることで生じるジフルオロカルボカチオンを活性種に選び、これが Friedel–Crafts 型環形成に高い反応性を有することで、短い反応時間、穏やかな条件での PAH 合成を可能としている。第二に、多環式骨格の構築に際してドミノ反応や連続反応の利用を前提とした反応設計を行った点で、特に重要である。高尾氏が本博士論文中で指摘しているように、一度の操作で複数のベンゼン環を構築する工夫は、PAH 合成においては必要不可欠な戦略と認められる。第三は、高尾氏は環化前駆体の調製に必要な出発物質を徹底的に「共通化」した点で、パーツの組み合わせにより多様な PAH 合成を現実的なものにした。

高尾氏は本博士論文の第2章および第3章で、数々の工夫により構築された PAH 合成の新たな体系について述べており、その独創性は高く評価できる。また、高尾氏が第3章で示した(ジフルオロメチル)アレーンの酸化によるジフルオロカルボカチオン生成と、第4章で述べた(ジフルオロメチル)ナフタレン合成法は、これまで皆無であった(ジフルオロメチル)アレーンの合成化学的な利用法を提示する先駆的な結果であり、博士論文の内容として評価できる。以上の理由から、本博士論文の内容は十分である。

### 〔最終試験結果〕

令和2年2月21日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。